

DERWENT-ACC-NO: 1999-116383

DERWENT-WEEK: 199910

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Manufacture of phase changeable optical disc -
comprises forming phase change type recording layer by
sputtering antimony and tellurium on substrate in gaseous
atmosphere containing nitrogen and oxygen

PATENT-ASSIGNEE: VICTOR CO OF JAPAN[VICO]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0161985 (June 4, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 10340489 A	December 22, 1998	N/A
005 G11B 007/26		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 10340489A	N/A	1997JP-0161985
June 4, 1997		

INT-CL (IPC): C23C014/34, G11B007/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10340489A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The optical disc (A) has a phase change type recording layer (3) among other layers. The recording layer is formed on a substrate (1) by carrying out sputtering of antimony and tellurium in a gaseous atmosphere containing nitrogen and oxygen. The atomic sequence of the disc varies with irradiation of a laser light (L) and reflecting rate varies inversely.

USE - For recording, retrieving, erasing and overwriting data.

Best Available Copy

ADVANTAGE - Improves rewriting capability using existing device and material.

Avoids necessity of highly pure gas for enhancing degree of vacuum condition under which the recording layer is formed.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The diagram shows a cross- sectional view of the composition of a phase change type optical disc. (1) Substrate; (3) Recording layer; (A) Phase changeable optical disc; (L) Laser light.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: MANUFACTURE PHASE CHANGE OPTICAL DISC COMPRISE FORMING PHASE

CHANGE TYPE RECORD LAYER SPUTTER ANTIMONY TELLURIUM
SUBSTRATE GAS
ATMOSPHERE CONTAIN NITROGEN OXYGEN

DERWENT-CLASS: L03 M13 T03 W04

CPI-CODES: L03-G04B; M13-G01;

EPI-CODES: T03-B01D1; T03-B01D8; T03-B01E3J; W04-C01E;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-034181

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1999-085972

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-340489

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 1 1 B 7/26	5 3 1	G 1 1 B 7/26 5 3 1
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34 N

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-161985

(22) 出願日 平成9年(1997)6月4日

(71) 出願人 000004329

日本ビクター株式会社

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地

(72) 発明者 大石 健司

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ビクター株式会社内

(72) 発明者 大嶋 克則

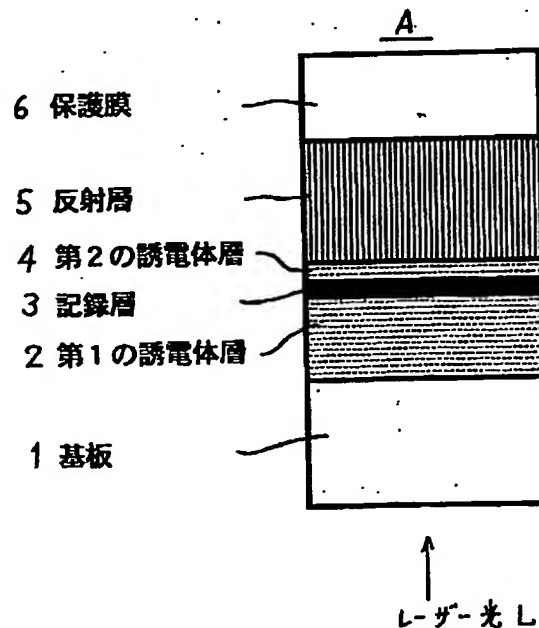
神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ビクター株式会社内

(54) 【発明の名称】 相変化型光ディスク及び相変化型光ディスクの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 オーバーライト時の記録層の加熱時にあっても、原子の配列は長距離に亘って変化しないため、体積変化を小とできると共に、このときの記録層の結晶化に伴う発熱反応が生じない記録層を有する相変化型光ディスク及び相変化型光ディスクの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 レーザー光Lの照射により原子の配列が変化して可逆的に反射率が変化するGeとSbとTeからなり、かつ少なくとも窒素と酸素とを含有する記録層3を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】レーザー光の照射により原子の配列が変化して可逆的に反射率が変化するGeとSbとTeからなる記録層を基板上に形成する相変化型光ディスクの製造方法であって、

アルゴンガスに対して、少なくとも窒素ガスと酸素ガスとの混合ガスを混合した雰囲気中で、GeとSbとTeからなるターゲットをスパッタリングすることにより前記記録層を基板上に形成することを特徴とする相変化型光ディスクの製造方法。

【請求項2】前記混合ガスが空気であることを特徴とする請求項1記載の相変化型光ディスクの製造方法。

【請求項3】前記混合ガス又は前記空気のガス圧力がアルゴンガスのガス圧力の0.3%~5%の範囲であることを特徴とする請求項1又は2記載の相変化型光ディスクの製造方法。

【請求項4】GeとSbとTeからなり、かつ少なくともGe酸化物とSb酸化物とを含有する記録層を有することを特徴とする相変化型光ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光学的に情報の記録、再生、消去が可能な相変化型光ディスク及び相変化型光ディスクの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】相変化型光ディスクは、Te、Se等のカルコゲンを主成分とした記録層と、この記録層を両面から挟み込む第一の誘電体層と第二の誘電体層、ならびにレーザー光の入射側とは反対に設けた反射層と保護層とから構成されている。

【0003】初期化によりディスク全面を反射率の高い結晶状態にした光ディスクに、レーザー光を局所的に照射して記録層を溶融、急冷し、アモルファス状態に相変化させる。相変化に伴い記録層の複素屈折率が変化して、情報を記録する。再生は、弱いレーザー光を照射して記録層における結晶状態とアモルファス状態との反射率差、または位相差を検出して行う。書き換えは、アモルファス状態の記録層の結晶化を引き起こす程度の低エネルギーのバイアスパワーに重畳した記録ピークパワーのレーザー光を照射することにより、消去過程を経ることなく、すでに記録された記録マーク上に書き換え（オーバーライト）する。

【0004】さて、このオーバーライトの際に、記録層は高温に熱せられ溶融、急冷し新たに記録マークが書き込まれる。記録層にGe-Sb-Te系（ゲルマニウム-アンチモン-テルル系）相変化材料を用いた場合、600℃以上に熱せられるため、記録層の溶融による膨張、これに伴う誘電体層や反射層の変形、記録層の物質移動等が生じ、多数回の書き換えを行うとエラーが増加するという問題があった。

【0005】この問題を解決するために、従来、次の（1）、（2）の手法が用いられていた。

（1）記録層材料が脈動し案内溝に沿って移動する物質移動の現象を抑制するために、基板上に第一の保護層（第一の誘電体層）と、GeTeとSb₂Te₃とSbの混合体に窒素を含ませた材料からなる記録層と、第二の保護層（第二の誘電体層）と、反射層とを備え、第二の誘電体層を第一の誘電体層より薄くし30nm以下にした光記録媒体があった（例えば特開平04-10979号公報記載）。

（2）Ge、Sb、Teの3元系の共晶組成に窒素を含有させた材料からなる記録層を有し、記録消去の繰り返し寿命が良く、結晶化温度が高い、高速消去が可能な光情報記録媒体があった（例えば特開平06-171234号公報記載）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記した（1）の手法においては、アモルファスと結晶間の相変化をに伴う反射率変化を利用して情報の記録並びに消去を行っているために、原子の配列は長距離にわたって変化するから、体積変化が大きく、繰り返して相変化を生じさせると記録層材料が移動し、信号品質が劣化する問題があった。また、前記した（2）の手法においては、Ge、Sb、Teの3元系に窒素を含有させた記録材料は熱分析により結晶化が観測されている。つまり窒素含有Ge、Sb、Teの3元系記録材料は、アモルファスと結晶間の相変化をに伴う反射率変化を利用して情報の記録並びに消去を行っているため、原子の配列は長距離にわたって変化するから、体積変化が大きく、繰り返して相変化を生じさせると記録層材料が移動し、信号品質が劣化する。また、結晶化温度の上昇が著しく、記録感度を大幅に低下させてしまい、高出力のレーザーが必要となる問題があった。本発明は、オーバーライト時の記録層の加熱時であっても、原子の配列は長距離に亘って変化しないため、体積変化を小さくできると共に、このときの記録層の結晶化に伴う発熱反応が生じない記録層を有する相変化型光ディスク及び相変化型光ディスクの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記した課題を解決するために、本発明は下記（1）~（4）の構成になる相変化型光ディスク及び相変化型光ディスクの製造方法を提供する。

【0008】（1）図1に示すように、レーザー光Lの照射により原子の配列が変化して可逆的に反射率が変化するGeとSbとTeからなる記録層3を基板1上に形成する相変化型光ディスクAの製造方法であって、アルゴンガスに対して、少なくとも窒素ガスと酸素ガスとの混合ガスを混合した雰囲気中で、GeとSbとTeからなるターゲットをスパッタリングすることにより前記

記録層3を基板1上に形成することを特徴とする相変化型光ディスクの製造方法。

【0009】(2) 前記混合ガスが空気であることを特徴とする上記(1)記載の相変化型光ディスクの製造方法。

【0010】(3) 前記混合ガス、又は前記空気のガス圧力がアルゴンガスのガス圧力の0.3%~5%の範囲であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の相変化型光ディスクの製造方法。

【0011】(4) GeとSbとTeからなり、かつ少なくともGe酸化物とSb酸化物とを含有する記録層を有することを特徴とする相変化型光ディスク。

【0012】

【発明の実施の態様】以下、本発明の相変化型光ディスク及び相変化型光ディスクの製造方法について、図1、図2を用いて説明する。図1は本発明の相変化型光ディスクの一実施例構成を説明するための図、図2は図1に示した本発明の相変化型光ディスクを用いて10万回の書き換えを行うことを説明するための図である。

【0013】本発明の相変化型光ディスクAは、図1に示すように、レーザー光Lが入射される基板1上に、第一の誘電体層2、相変化型記録層(記録層)3、第二の誘電体層4、反射層5、保護膜6を、順次積層形成してなるものである。

【0014】前記した基板1は、記録と再生のレーザー光Lが透過できる透光性基板で、レーザー光Lを案内するプリグループやプリビットが設けられ(図示せず)、ポリカーボネート、ポリオレフィン、アクリル等のプラスチック基板やガラス基板が用いられる。レーザー光Lを案内するプリグループやプリビットは、直接、射出成形されたり、平滑基板上に2P法(フォトリソ法)で形成される。また、CAV(constant angular velocity 角速度一定)やCLV(constant linear velocity 線速度一定)あるいはZCAV(zone constant angular velocity)やZCLV(zone constant linear velocity)等のフォーマットでプリグループやプリビットが形成され、また、各セクターの先頭にはアドレス信号がエンボスビットとしてあらかじめ記録されている。ユーザーが使用する情報エリアは、空溝で構成され、ランドとグループに記録を行う場合には、ランド部とグループ部の再生信号やオーバーライト性能がそれぞれ同等になるようランドとグループの幅を設定する。

【0015】この基板1を図示せぬ真空成膜装置内に設置し、第一の誘電体層2と相変化型記録層3と第二の誘電体層4と反射層5とを順次積層形成する。各層2~5の成膜方法は、直流や交流スパッタリング、反応性スパッタリング、イオンビームスパッタリング、イオンプレーティング等が用いられる。成膜前の真空度は、 1×10^{-6} Torr以下にするのが好ましい。

【0016】前記した第一の誘電体層2は、金属の酸化

物、窒化物、硫化物、炭化物、ホウ化物、あるいはこれらを複数含有した混合物が用いられる。例えば、ZnS-SiO₂、ZnS、GeS₂、SiO₂、Ta₂O₅、Si₃N₄、AlN、Al₂O₃、AlSiON、ZrO₂、TiO₂、CeO₂、SiC、TiC、BN等の単体、あるいはこれらの混合物が用いられる。膜厚は10~300nmの範囲にある。使用するレーザー光Lの波長によって最適膜厚は変動するが、好ましくは、再生信号を増大させるために、50~200nmとするのがよい。さらには、基板1への熱伝導の影響を低減する上でも、80nm以上にするのがよい。

【0017】前記した相変化型記録層3は、アモルファス-結晶間の反射率変化あるいは屈折率変化を利用するGe-Sb-Te系相変化材料が用いられる。保存安定性や信頼性の向上のために第4元素を含有させてもよい。記録層3は、不活性ガスであるアルゴンガスに少なくとも窒素ガスと酸素ガスを混合した雰囲気中で、Ge-Sb-Teからなるターゲットを直流スパッタリングして形成する。窒素ガスと酸素ガスを混合したガスは、高純度の窒素ガスと酸素ガスを流量制御装置を通して別々に真空槽内に導入するか簡便には空気をそのまま導入してもよい。また、枚葉式のスパッタリング装置では、記録層3をスパッタする真空槽の真空度を高真空まで排気せずに、積極的に真空度を下げて成膜することにより、GeとSbとTeからなる記録層を基板上に効果的に形成することもできる。アルゴンガスに対する窒素と酸素の混合ガスのガス圧力の割合は、0.3%から5%の範囲にある。0.3%以下であると、繰り返しオーバーライトを行った場合に、記録層3が流動して膜厚が減少する物質移動を抑制することができない。また、5%以上であると記録感度が低下するとともに記録層3の屈折率nや、吸収係数kが変化するため、光学的に最適な積層膜の構成がずれて良好なC/Nが得られない。混合ガスである窒素と酸素の体積分率は、窒素4に対し酸素1が好ましく、空気を利用することも可能である。アルゴンガスに対して、少なくとも窒素ガスと酸素ガスとの混合ガスを混合した雰囲気中で、GeとSbとTeからなるターゲットとスパッタリングすると、0.1at%以下のGe酸化物とSb酸化物とが生成し、これが記録層3の体積変化を抑制する。記録層3の膜厚は10~100nm、好ましくは、再生信号を増大させるために、20~60nmとするのがよい。

【0018】前記した第二の誘電体層4は、第一の誘電体層2と同じ材料が用いられる。第二の誘電体層4は第一の誘電体層2よりも薄く、いわゆる急冷構造をとり、熱的ダメージを軽減するために、膜厚は2~50nmとするのがよい。

【0019】前記した反射層5は、熱伝導が高い金属、あるいは半導体等の薄膜が用いられる。Al、Au、Ag、Cu、Ni、In、Ti、Cr、Pt、Taなどの

金属、あるいはこれらの合金が主に用いられる。その膜厚は50〜300nmにすることが望ましい。

【0020】前記した保護膜6は、成膜したディスクを大気中に取り出し、反射層5上に紫外線硬化樹脂を塗布して形成される。膜厚は、1〜20 μ mである。塗布方法としては、スピンコート法、スプレー法、ディップ法、ブレードコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法等が用いられる。紫外線硬化樹脂は、少なくともプレポリマー、単官能アクリレートモノマー、多官能アクリレートモノマー等と光重合開始剤からなる。

【0021】前述の図1に示した相変化型光ディスクAは、基板1上に、第一の誘電体層2、相変化型記録層（記録層）3、第二の誘電体層4、反射層5、保護膜6を順次積層形成してなるものであるが、本発明の相変化型光ディスクはこの構成に限定されることなく、次の2つ実施例の構成も含むものである。その一つのディスクは、図1の構成のディスクの保護膜6上に、接着剤層を介して、基板1と同様の透明基板を1枚貼り合わせた構成の相変化型光ディスクである。即ち、基板1上に、第一の誘電体層2、相変化型記録層3、第二の誘電体層4、反射層5、保護膜6、接着剤層、基板1を順次積層した構成の相変化型光ディスクである。また、もう一つのディスクは、図1の構成のディスクの保護膜6上に、接着剤層を介して、図1の構成のディスクをもう一枚貼り合わせた構成の相変化型光ディスクである。即ち、基板1上に、第一の誘電体層2、相変化型記録層3、第二の誘電体層4、反射層5、保護膜6、接着剤層、反射層5、第二の誘電体層4、相変化型記録層3、第一の誘電体層2、基板1を順次積層した構成の相変化型光ディスクである。この場合、レーザー光は両方の基板1側からそれぞれ入射することになる。

【0022】こうして作製した光ディスクに、レーザー光やフラッシュランプ等を照射して、記録層である相変化型記録層3を結晶化温度以上に加熱し初期化処理を行う。実用的には、光ディスクに照射される初期化用レーザービームはトラック幅よりも大きなビーム径（スポット径）を有し、好ましくは半径方向に長く、ディスクを回転しながら複数のトラックを同時に初期化する。

【0023】次に、上述した相変化型光ディスクの製造方法及びそのオーバーライトの評価について、図2に示すように、実施例1〜4、比較例1、2を用いて説明する。以下、説明の都合上、図1に示した構成の相変化型光ディスクAを用いた場合について説明する。

【0024】＜実施例1〜4、比較例1〜2＞トラックピッチ1.6 μ m、溝深さ80nmのアリググループが設けられたポリカーボネート基板1に、第一誘電体層2、相変化記録層3、第二誘電体層4、反射層5をスパッタリングによって成膜した。

【0025】まず、真空度 3.2×10^{-7} Torrに排気した後、ZnS-SiO₂（80:20mol%）をアル

ゴン（Ar）ガスで高周波スパッタリングして第一誘電体層2として90nm設けた。Arガス圧は、1.6 μ Torr、第一誘電体層2の成膜速度は0.25nm/sである。

【0026】次いで、相変化記録層3としてGe₂₂Sb₂₂Te₅₆を直流スパッタリング法で20nm形成した。このとき、Arガス中に空気を導入した。導入量は、空気圧力/Arガス圧力が、空気導入がないもの、0.30%、0.69%、3.1%、5.0%、12.5%のものを作製した。Arガス圧は、1.6 μ Torr、記録層3の成膜速度は0.1nm/sである。この上に第二誘電体層4としてZnS-SiO₂（80:20mol%）を高周波スパッタリング法で18nm成膜した。Arガス圧は、1.6 μ Torr、第二誘電体層4の成膜速度は0.05nm/sである。

【0027】次いで、反射層5としてAl-Cr（97.5:2.5at%）を直流スパッタリング法で150nm設けた。反射層5の成膜速度は、0.2nm/sである。真空チャンバーからディスクを取り出した後、保護膜6として紫外線硬化樹脂（住友化学製XR11）を反射層5上にスピンコートし、紫外線を照射して硬化させた保護膜6の膜厚は、5 μ mであった。こうして、上述した相変化型光ディスクAを作製することができる。

【0028】次に、こうして作製した相変化型光ディスクAのオーバーライトを評価した。まず、ディスクAを回転しながら基板1側から初期化用レーザービームを照射して相変化記録層3を反射率の低い状態から反射率の高い状態へ相変化させて初期化した。次に、基板1側から記録レーザー光であるレーザー光Lを照射して相変化記録層3の案内溝間のランド部に記録を行った。ランドは、レーザー光Lの入射方向（図1中の矢印方向）からみて凹状になっている。

【0029】記録の条件は、次の通りである。ディスクAを回転する線速度6.0m/s、記録レーザー（レーザー光Lの）波長は684nm、対物レンズのNAは0.6、ピークパワー11.0mW、バイアスパワー4.5mW、8-16変調信号を記録し、再生信号のうち最長ヒット長を再生した信号である14Tの再生振幅の記録マーク部のレベルI14を書き換え回数に対して測定した。書き換えを繰り返すと物質移動が生じて膜厚が薄くなりレベルI14が低下する。

【0030】図2は図1に示した本発明の相変化型光ディスクAを用いて10万回の書き換えを行った後の状態、詳しくは、10万回の書き換えを行った後のレベルI14を1回目のレベルI14で除した値を示す図である。実施例1〜4から明らかなように、空気の導入量が増加するとともにレベルI14の減少が抑制される。空気圧力/Arガス圧力が、0.30%、0.69%、3.1%、5.0%で記録層3をスパッタリングして作製した

7

ディスクは、10万回の書き換え後でもレベルI14の低下が0.817~0.969の範囲で抑えられる。比較例1のように、空気を導入しないと、物質移動によるレベルI14の低下を抑えることができない。一方、比較例2のように、12.5%と空気の導入量が過剰であると記録感度が低くなり、記録ができなくなる。このように、実施例1~4のように、空気圧力/Arガス圧力が、0.3%~5.0%においてレベルI14の低下が抑えられているから、書き換えに対する信頼性の優れた相変化光ディスクが得られる。

【0031】示差走査熱量計(DSC)によって、ディスクAと同一の構成の積層膜の熱分析を行った。室温から10℃/分の昇温速度で加熱していくと記録層3のGeSbTe混合物が結晶化して発熱する。結晶化温度を図2に示す。空気圧力/Arガス圧力が、3.1%以上の場合(実施例3)には発熱ピークが観測されなかった。また、X線回折のピークも観測されず、アモルファス状態であったが、光学的には低反射率から高反射率に変化した。記録材料の未結合手(ダングリングボンド)が窒素や酸素と結合して結晶化を妨害するためと推測する。しかし、この現象から言えることは、加熱後もアモルファス状態であることから記録層3を構成する記録材料の原子の移動が短距離であるため、体積変化が小さく、繰り返して相変化を生じさせても信号品質の劣化が少ないということは明らかである。

【0032】

【発明の効果】上述した構成を有する本発明の相変化型

8

光ディスク及び相変化型光ディスクの製造方法によれば、次の効果を奏する。

(1)従来の製造方法をほとんど変更することなく、アルゴンガスに対する窒素ガスと酸素ガスとの混合ガス、又は空気のガス圧を所定範囲内に設定するだけで繰り返し書き換え時の記録層を構成する物質移動による再生振幅の低下を抑制することができる。従来の材料と装置を使って、書き換え性能を向上することができる。

(2)特別に高純度のガスを用いなくとも、大気を導入するか真空度を高めない状態でスパッタリングすることにより簡単に信頼性の高い相変化光ディスクを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

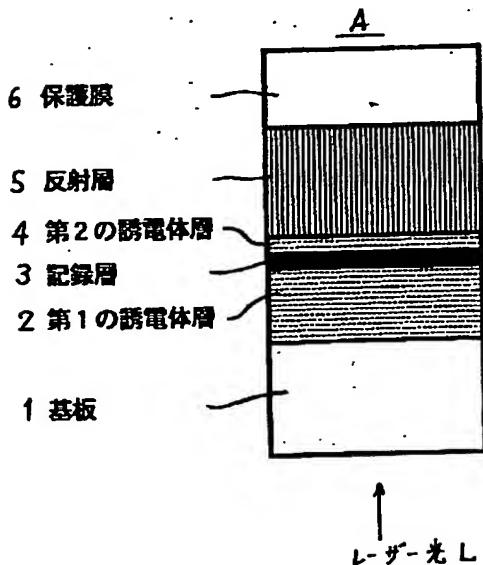
【図1】本発明の相変化型光ディスクの一実施例構成を説明するための図である。

【図2】図1に示した本発明の相変化型光ディスクを用いて10万回の書き換えを行うことを説明するための図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第一の誘電体層
- 3 相変化型記録層、記録層
- 4 第二の誘電体層
- 5 反射層
- 6 保護膜
- A 相変化型光ディスク
- L レーザー光

【図1】



【図2】

実施例	空気導入圧力 /Arガス圧力 (%)	I14 (10万回後) / I14 (1回目)	結晶化温度 (℃)
比較例1	空気導入なし 真空度 3.2×10^{-7} Torr	0.780	165
実施例1	0.30	0.817	168
実施例2	0.69	0.897	173
実施例3	3.1	0.944	観測されず
実施例4	6.0	0.967	観測されず
比較例2	12.5	記録不可	観測されず

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.